

v6  
66

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

Water-soluble or water-dispersible graft polymers, their preparation  
and their use

Patent Number:  US4612352

Publication date: 1986-09-16

Inventor(s): SCHAEFER PAUL (CH); ABEL HEINZ (CH); GUTH CHRISTIAN (CH); STEHL ALBERT (FR)

Applicant(s):: CIBA GEIGY CORP (US)

Requested Patent:  JP59062614

Application Number: US19840673212 19841119

Priority Number (s): CH19820004116 19820706

IPC Classification:

EC Classification: C08F283/06, C11D3/37E, D06P1/60, D21C3/28, D21H17/53

Equivalents: BR8303606, CA1221183, DE3364940D,  EP0098803, B1,  ES8502136, JP1962762C, JP6086503B, ZA8304889

---

Abstract

---

Water-soluble or water-dispersible graft polymers comprising at least 20% by weight, based on said graft polymer, of a hydrophilic graft constituent bonded to a carbon atom and at least one hydrophobic radical which is bonded to the graft constituent via a polyglycol ether chain, the polyglycol ether chain

containing 2 to 200  groups. These graft polymers can be used individually, as mixtures or in combination with other active substances as, for example, antifoams, antistatic agents, builders, emulsifiers, padding assistants, wetting agents, paper deaerators, sludge dewatering assistants, textile assistants, greying inhibitors or detergents.

---

10/083410  
02/27/02

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—62614

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 08 F 283/06  
 2/22  
 C 08 L 51/08  
 C 11 D 3/37  
 D 06 P 1/60

識別記号

府内整理番号  
 7167—4 J  
 7102—4 J  
 7167—4 J  
 6660—4 H  
 6859—4 H

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月10日

発明の数 3  
 審査請求 未請求

(全 28 頁)

## ⑭ 水溶性または水中分散性グラフト重合体、その製造法及び用法

⑮ 特 願 昭58—121745

⑯ 出 願 昭58(1983)7月6日

優先権主張 ⑭ 1982年7月6日 ⑮ スイス(C)  
 H) ⑯ 4116/82-3

⑰ 発明者 パウル・シェーフラー  
 スイス国リーヘン4125コルンフ  
 エルトストラーゼ11

⑱ 発明者 ハインツ・アベル  
 スイス国ライナツハ4153エガー

テンストラーゼ5

⑲ 発明者 クリストイアン・グート  
 スイス国バーゼル4052インデン  
 ・クロスター・マッテン26

⑳ 発明者 アルベルト・ステーリン  
 フランス国ロゼノー-68300リュ  
 ・ド・ブージュ6

㉑ 出願人 チバーガイギ・アクチエンゲゼ  
 ルシャフト  
 スイス国バーゼル4002クリベツ  
 クストラーゼ141

㉒ 代理人 弁理士 岡部正夫 外5名

## 明細書の内容(内容に変更なし)

## 明細書

## 1 発明の名称

水溶性または水中分散性グラフト重合体、  
 その製造法及び用法

## 2 特許請求の範囲

1. グラフト重合体の重量を基準にして少な  
 くとも 20 重量% の水溶性の、1 個の炭素  
 原子に結合された、グラフト成分と、該グ  
 ラフト成分と 2 乃至 200 の -C-C-O  
 一端を有するポリグリコールエーテル鎖を  
 介して組合されている少なくとも 1 つの水  
 溶性高分子とを有することを特徴とする水溶  
 性または水中分散性グラフト重合体。

2. グラフト成分が極性の水溶性付与基を  
 有していることを特徴とする特許請求の範  
 囲は 1 例に記載のグラフト重合体。

3. その構成内に、1 個の極性性付与基を  
 有するイオン性、極性または非  
 イオン性ポリアルキレンオキシド付加基の

端端と、該ポリグリコールエーテル鎖の各  
 終端は炭素にグラフトされた、エチレン不飽  
 和性の直鎖可逆性スルホン酸またはカルボ  
 ネン酸またはその無水物から由来した構造異  
 常の側鎖とを含有していることを特徴とする  
 特許請求の範囲は 1 例または 2 例に記載  
 のグラフト重合体。

4. その構成内に、1 個の極性性付与基を  
 有してその端 2 炭素ヒドロキシル基が非  
 酸性であるポリオキソアルキレンオキシ  
 ド付加基の端端を含有していることを特  
 徴とする特許請求の範囲は 3 例に記載のグ  
 ラフト重合体。

5. その構成が、少なくとも 8 個の炭素原子  
 を有する脂肪族モノアルコール、3 乃至 6  
 個の脂肪族アルコール。場合によつてはア  
 ルキル、ベンジルまたはフェニルによつて  
 保護されたフェノールまたは 8 乃至 22 個  
 の炭素原子を有する脂肪族の 1 モルにアル  
 キレンオキシド 2 乃至 200 モルを付加し

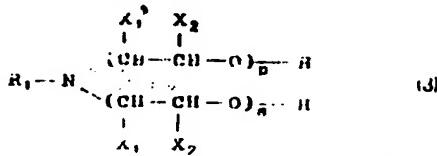
に行田の規格からなることを特許とする特許請求の範囲第4項に記載のグラフト結合体。

1. その特徴が、1.2乃至2.2個の炭素原子を有する脂肪族アルコールまたは脂肪族の1モル、あるいはアルキル部分に金属で4乃至1.2個の炭素原子を有するアルキルフェノールの1モルにエチレンオキシド2乃至4.0モルを付加した付加物の端基からなることを特許とする特許請求の範囲第5項に記載のグラフト結合体。

2. その特徴に、1.2乃至2.2個の炭素原子を有する脂肪族アルコールの1モル、または少なくとも1つのペルジル基、フェニル基または少なくとも4個の炭素原子を有するアルキル基を持つフェノールの1モルにエチレンオキシド2乃至1.00モルを付加した付加物のはエステルまたはその他の残基を有していることを特許とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記

れたものであり、そしてこの付加物は遊離酸、ナトリウム塩またはアンモニウム塩として存在する)の陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含むすることを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載のグラフト結合体。

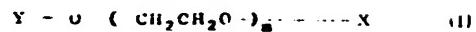
#### 10. その特徴に、式



(式中、 $n_1$  は1.0乃至2.2個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルを意味し、 $X_1$  と  $X_2$  とはその一方が水素またはメチルそして両方が水素を意味し、そして  $n_2$  とは0+1の合計が3乃至2.5である散度を意味する)の陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を有していることを特許とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のグラフト結合体。

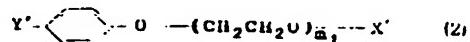
次のグラフト結合体。

#### 8. その特徴に、式



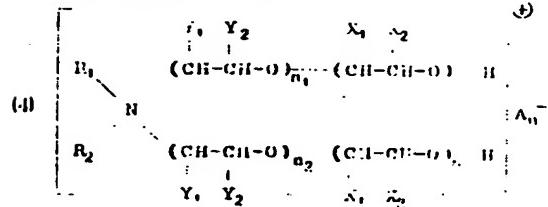
(式中、Y は0乃至2.2個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル、アルキル部分に4乃至1.6個の炭素原子を有するアルキルフェニルまたはリ・フェニル・フェニルを意味し、X は既存化合物の端基または有機酸の残基を意味し、そして m<sub>1</sub> は2乃至4.0好ましくは2乃至1.5の数である)の陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を有していることを特許とする特許請求の範囲第7項に記載のグラフト結合体。

#### 9. その特徴に、式



(式中、Y' はオクチルまたはノニルを意味し、m<sub>1</sub> は2乃至1.5の数を意味し、そして X' は既述またはオルトリシン液から得さ

#### 11. その特徴に、式



(式中、

R<sub>1</sub> は1.0乃至2.2個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル、

R<sub>2</sub> は1乃至4個の炭素原子を有するアルキル、2乃至4個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル、カルバモイルメチルまたはベンジル、

Y<sub>1</sub> と Y<sub>2</sub> とは一方が水素そして両方がフェニル、

X<sub>1</sub> と X<sub>2</sub> とは一方が水素またはメチルそして両方がフェニル、

$n_1$  は既述または有機酸特に強酸または有機スルホン酸の陰イオン、

$n_2$  と  $n_3$  とは0または1、そして

- トと。とは。の合計が5乃至25である請求である)の陽イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含むしていることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のグラフト成合体。
12. その中に内に、1乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アミンの1モルに2乃至15モルのエチレンオキシドを付加した付加物のモノ酸はエステルの残基を含むしていることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至5項のいずれかに記載のグラフト成合体。
13. その中に内に、グラフトされたモノマーとして5乃至50個の炭素原子を有するモノカルボン酸でして少なくとも50%はグラフトされたメタクリル酸またはアクリル酸を含むすることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至12項のいずれかに記載のグラフト成合体。
14. その中に内にグラフトされたアクリル酸
- を含有することを特徴とする特許-1項の範囲第1-3項に記載のグラフト成合体。
15. その幹綱内に5乃至8リットルパーセントの陰イオン性、陽イオン性、中性またはポイオン性ポリアルキレンオキシド付加物を、そして側鎖内に9.5乃至20リットルパーセントのグラフトされたモノマーを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至14項のいずれかに記載のグラフト成合体。
16. その幹綱内に5乃至50リットルパーセントのポリアルキレンオキシド付加物を、そして側鎖内に9.5乃至50リットルパーセントのグラフトされたモノマーを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1-5項に記載のグラフト成合体。
17. その中に内に、1乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールの1モル、またはアルキル部分に4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールの1モルに2乃至40モルのエチレンオキシドを付加

- した、あるいは10乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アミンの1モルに3乃至40モルのエチレンオキシドを付加した付加物の残基を、そして側鎖内に、そのグラフト成合体の直鎖を直鎖にして少なくとも30度以上パーセントのグラフトされたアクリル酸を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至5項のいずれかに記載のグラフト成合体。
18. 幹綱としてオクチルフェノールまたはノニルフェノールの1モルに2乃至35モルのエチレンオキシドを付加した付加物の残基を含むすることを特徴とする特許請求の範囲第1-7項に記載のグラフト成合体。
19. 特許請求の範囲第1項乃至18項のいずれかに記載のグラフト成合体を含有することを特徴とする水性の油成またはエマルジョン。
20. 水性または水中分散性グラフト成合体の製造法において、

- (1) 1つの親水基と2乃至20個の-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-基とを有する1つのポリグリコールエーテル頭とを含むしている成イオン性、陽イオン性、中性またはポイオン性のポリアルキレンオキシド付加物を、  
(2) グラフト道合体の直鎖を直鎖にして少なくとも20度以上パーセントの、親水基を含有するエチレン不飽和性で混合可能なモノマーと一緒にし、そして油媒の存在で直合させることを特徴とする方法。
21. 油媒として過塩素酸有りまたは無機の開始剤、好ましくは過酸化ジベンゾイルを使用することを特徴とする特許請求の範囲第20項に記載の方法。

## 5. 説明の詳細な説明

本発明は新規な水性または水中分散性グラフト成合体、その製造方法およびその多様な用途たとえばバッティング染色助剤、油墨助剤、油墨用、印刷用、油防歯消または風漁気剤としての使用に関する。

本発明によるグラフト直合体は下記により特徴づけられる。

すなわち、グラフト直合体の直合部基準にして少なくとも20质量パーセントの親水性の、1つの炭素原子に結合された、グラフト(接木)成分と、そのグラフト成分と1つのポリグリコールエーテル類を介して結合されに少なくとも1つの親水性の親水性と有し、該ポリグリコールエーテル類は2乃至200の- $\eta_{sp}/c$ - $\eta_{sp}$ を有している。

本願の新規なグラフト直合体は好ましくは水溶性である。しかしながら、その直合体の構造および存在する親水性の親水性によっては水性基質中に分散された形態でも存在することができる。親水性グラフト成分は、好ましくは水溶性を付与する親水性たとえばカルボキシル基および/またはスルホン酸基を有する。

本発明によるグラフト直合体は、一方において、1ついわゆる幹線を有し、そして他

シオキシドあるいはステレンオキシドを、全量で少なくとも4割、好ましくは少なくとも1/2割の炭素原子を持つ脂肪族炭化水素基を有する有機ヒドロキシル化合物、カルボキシル化合物、アミノ化合物および/またはアミド化合物あるいはこれらの混合物に付加した付加物の親水性エーテルまたはエステルである。これら親水性エーテルまたはエステルは、遊離の酸の形態あるいは塩の形態たとえばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩の形態でありうる。

上記の陽イオン界面活性剤はそれ自体公知の方法で製造することができる。たとえば、上記の有機化合物に少なくとも2モル、好ましくは2モル以上たとえば10乃至100モルのエチレンオキシドまたはプロブレンオキシドを、あるいは任選の量で父層的にエチレンオキシドとプロブレンオキシドとを付加し、そして次にその付加生成物をエーテル化またはエステル化し、所定の場合はさらに得

方において、ポリグリコールエーテルの各炭素原子にグラフトされた親水性基を有するはイオン性、非イオン性、両性または好ましくは非イオン性のポリアルキレンオキシド付加物であり。そしてグラフトされた側鎖側鎖基がエチレン不飽和性の混合可溶な親水性を有するモノマーたとえば直合体スルホン酸あるいは好ましくはカルボン酸またはその無水物から由来している生成物である。

側鎖の導入に必要なそれらモノマーは、それぞれ単独で使用してもまた互に混合して使用してもよい。

陰イオン性アルキレンオキシド付加物の場合には、それは好ましくは非イオン性または陰イオン性アルキレンオキシド付加物の親水性誘導体である。たとえば、陰性または有機酸を含むアルキレンオキシド付加物の親水性エーテルまたは好ましくはエステル類である。特にエチレンオキシドおよび/またはプロピレ

られたエーテルまたはエステルを層に変換することによって製造される。付加を受けた脂防族としては次のものが考慮される：

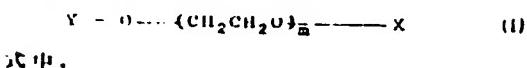
諸般の脂肪アルコールたとえば8乃至22個の炭素原子を有するアルカノールまたはアルケノール。炭素原子が2乃至9個の2個から6個までの脂肪族アルコール。脂環式アルコール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール。主層で少なくとも4割の炭素原子を有する1つまたはそれ以上のアルキル置換基を持つアルキルフェノール、8乃至22個の炭素原子を有する脂防酸、炭素原子が少なくとも8個の脂防酸および/または環式脂防酸炭化水素基を有するアミン、特にそのような塩を有する脂防族アミン、ヒドロキシアルキルアミン、ヒドロキシアルキルアミドおよび脂防酸またはジカルボン酸のアミノアルキルエステルおよびポリアルキル化アリールオキシカルボン酸。

特に適当な陰イオン性ポリアルキレンオキ

## 特開昭59- 62614(5)

シド付加物は、0.5乃至2.0個の炭素原子を有する脂肪族アルコールの1モルあるいは少なくとも1個のベンジル基あるいはフェニル基あるいは好ましくは少なくとも4個の炭素原子を有するアルキル基を持つフェノールたとえばベンジルフェノール、ジベンジルフェノール、シベンジル-(ノニル)-フェノール、リーフエニルフェノール、ブチルフェノール、トリブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、ペンタデシルフェノール等のフェノールの1モルに2乃至10.0モル好ましくは50セロまでのエチレンオキシドを付加したボリ付加物の液体エステルまたはその塩である。これらの液体エステルは単独または混合物として使用することができる。

好ましいはイオン性ポリアルキレンオキシド付加物は下記式(I)で表わされる。



Yは8乃至22個の炭素原子を有するアル

コール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、アラキジルアルコール、ベヘニルアルコール等のごとき炭素原子が8乃至22個、特に8乃至18個の脂肪族アルコールである。

以下Xは、例えばマレイン酸、コハク酸、スルホコハク酸等のごとき低分子量カルボン酸から生じた塩でありて1つのエステル架橋を介して分子のエチレンオキシド部分に結合されている。また、Xは特に無味の多価塩はたとえば硫酸あるいは特に好ましくはオルトリン酸からの複数塩でもありうる。

は複塩Xは、遊離酸の形態であることも塩の形態であることもできる。塩は、例えばアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等でありうる。特に例示すればリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、トリメチルアミン塩、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等である。

キルまたはアルケニル、アルキル基に4乃至16個の炭素原子を有するアルキルフェニルまたはリーフエニルフェニル。

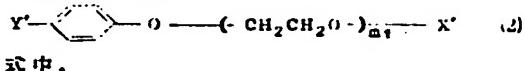
Xは例えば硫酸または好ましくはリン酸のごときは炭素有機酸の硫酸塩またはリン酸の酸残基、そして

0は2乃至4.0、好ましくは2乃至1.5の数である。

アルキルフェニル中のアルキル基はバラ位置に存在するのが好ましい。アルキルフェニル中のアルキル基は、ブチル、ヘキシル、n-オクチル、ローテル-オクチル、ト-180-ノニル、デシルまたはドデシルでありうる。好ましいのは8乃至12個の炭素原子を有するアルキル基、特にオクチル基またはノニル基である。

式(I)の陰イオン界面活性剤を製造するための脂肪族アルコールの例は、オクチルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアル

特に好ましい陰イオン界面活性剤は下記式(II)で表わされる。



Y'はオクチルまたはノニル。

mは2乃至1.5の数。

X'は硫酸または好ましくはオルトリン酸から由来した複塩を意味し、そしてこの界面活性剤は遊離酸、ナトリウム塩またはアンモニウム塩として存在する。

特に興味のあるものは、ローノニルフェノールの1モルに5乃至12モルのエチレンオキシドを付加した付加物の液体リン酸エステルである。

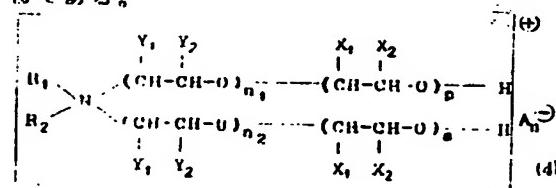
上記したはイオン性アルキレンオキシド付加物は、本発明によるグラフト高分子の製造のためにそれぞれ単独に、あるいは互に結合して使用することができる。

陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物としては、2個またはそれ以上好ましくは2

乃至 2 例の複数性質の原子を有するモノアミンまたはポリアミンが導入される。これらアミンは少なくとも 1 つの既出の定義に該当するポリケトリコールエーテル類と少なくとも 1 例の親油性（親水性）置換基たとえば 8 乃至 2 2 例の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルをさ有しているものであり、そして部分的または完全に四溴化されていることができる。

これらのはイオン性アルキレンオキシド付加物もそれ自体公知であるかあるいはそれ自体公知の方法で製造することができる。たとえば、そのアルキル基またはアルケニル基が好ましくは10乃至22個の炭素原子を有する対応する脂肪族アミン例えばドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、ステアリルアミン、油酸アミン、アラキジルアミン、ベヘニルアミンまたはオレイルアミンあるいはジ-、トリー-またはテトラ-アミンたとえばドデシルプロピレンジアミン、

あるいは下記式(4)の第四アンモニウム化合物である。



上面の式(3)は上式(4)に等しい。

II. は 1 日乃至 2-2 個の皮炎斑子を有する  
アルキルまたはアルケニル。

$\text{H}_2$  は 1 乃至 4 品の炭素原子を有するアルキル、2 乃至 4 品の炭素原子を有するヒドロキシアルキル、カルバモイルメチルまたはペンジル、好ましくはメチル。

$y_1$  と  $y_2$  とは、一方が水減をして他方がフル。

$x_1$ ,  $\pm x_2$  とは、二月が矢張り同じ  $x$  で

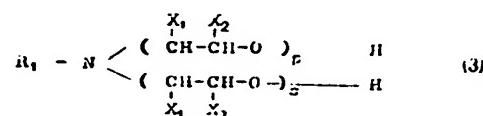
そして仙乃が木暮。

$A_n^{\pm}$  は既ほじまたは荷電度の陰イオン。特に  
剝離基には形成カルボン酸の陰イオン。

115859- 62611 (6)

オクタデシルエチレンジアミンまたはオクタデシルジエチレントリアミンを、多くとも 1~2 モルのアルキレンオキシド(例えばプロピレンオキシド、特に好ましくはエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの混合物)と反応させるか。あるいはたとえば 1 乃至 2 モルのステレンオキシドおよび多くとも 3~5 モルの上記に述べたアルキレンオキシドと反応させ。そして所定の割合には、既に述べたとくはハロゲン化メチル、-エチルまたは-ベンジル、硫酸ジエチル、特に好ましくは硫酸ジメチル、ハロゲンヒドリンあるいはクロロアセトアミドのごときハロゲンカルボン酸アミドと反応させることによつて製造することができる。

好ましいのは下記式(3)のオキシアルキル化脂肪族アミン



例えばクロライドイオン、プロマイドイオン、  
ベンゼンスルホナートイオン、ヨードルエン  
スルホナートイオン、メタンスルホナートイ  
オン、

$n_1$  と  $n_2$  とはりまたは 1 そして  
 $p$  と  $n$  とは並故であり。  $p + n$  の合計は 3  
 乃至 2.5 である。

上記式(3)および(4)において、 $R_1$  は好ましくは 1,2 乃至 1,8 族の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルであり。特にオクタデシルまたはオクタデセニルが好ましい。又、 $x_1$  と  $x_2$  とは水添であるのが好ましい。 $R_1$  の合計は好ましくは 5 乃至 20 である。 $R_1$  と  $R_2$  とは好ましくは一方が 1 そして他方が 0 である。

固性のアルキレンオキシド付加物としては、たとえば2回またはそれ以上、好ましくは2乃至5個の導電性銀原子を有し、導電性銀原子1個につき少なくとも1つの対応する酸性、エーテル化またはエヌテル化された

リグリコールエーテル類および少なくとも1個の缩水甘油を含むしているモノアミンまたはポリアミンが考慮される。これらのアミンはさらに場合によつては部分的または完全に四級化されていてもよい。

かかる性質界面活性剤の中では、好ましくは12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アミンまたは脂肪族アミン結合物たとえば脂肪アミンの1モルに2乃至15モルのエチレンオキシドを付加した付加物のモノ縮環エステルが特に好ましい。

本発明によるグラフト連合体の中で好ましいものは、1個の缩水甘油を持ち、そしてその他の2の水溶ビドロキシル基がアシル化たとえばアセチル化されているかあるいは特に好ましくは非活性である少なくとも1つの非イオン性アルキレンオキシド付加物からなる構成をしているものである。かかる非イオン界面活性剤は、少なくとも8個の炭素原子を有する脂肪族モノアルコール、3価から6価ま

での脂肪族アルコール、非吸水またはアルキル、ベンジルまたはフェニルによつて置換されたフェノールあるいは8乃至22個の炭素原子を有する脂肪族の1モルに、2乃至200モルアルキレンオキシドたとえばエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドを付加したアルキレンオキシド付加物であるのが適当である。

上記の非イオン界面活性剤の製造のための脂肪族モノアルコールの例は、少なくとも8個好ましくは12乃至22個の炭素原子を有する水不溶モノアルコールである。これらのアルコールは脂肪または不飽和そして分枝状または直鎖状のものであることができる。单醇または混合して使用することができる。さらに、アルキレンオキシドと反応させるアルコールは天然アルコールでも合成アルコールでもよい。天然アルコールの例はミリストルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールであり、合

成アルコールの例としてはオキソアルコール特に2-エチルヘキサノール、トリメチルヘキサノール、トリメチルノニルアルコール、ヘキサデシルアルコールあるいはまたアルフォールが挙げられる。

アルキレンオキシドと反応させることができるその他の脂肪族アルコールとしては、特にグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、エリトリトール、ペンタエリトリトール、マンニトールおよびソルヒトールが挙げられる。3乃至6価のアルコールはプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドあるいは両者の組合物と反応させるのが好ましい。

非活性であるかまたは置換されているフェノールの適当な例としてはフェノール、ベンジルフェノール、リーフエニルフェノールあるいはそのアルキル基部分に全部で4乃至16価好ましくは4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールが挙げられる。ア

ルキルフェノールの例はブチルフェノール、トリブチルフェノール、オクチルフェノール、特にノニルフェノールである。

好適な脂肪族は8乃至12個の炭素原子を有するものであり、脂肪または不饱和であることができる。たとえば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリストン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、デセシ酸、ドデセン酸、テトラデセン酸、ヘキサデセン酸、オレイン酸、リノール酸、リノlein酸であり、好適にはリシノlein酸である。

非イオン界面活性剤としては例えは下記のものが挙げられる：

12乃至22個の炭素原子を有する脂肪不饱和または吸水性和脂肪族アルコール、脂肪族または脂肪族アミドあるいはフェニルフェノールまたはそのアルキル基部分が少なくとも4個、好ましくは4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールに、好ましくは2乃至40モルのアルキレンオ

キシド付ドエチレンオキシド(各エチレンオキシド単位はステレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドのこときは純正オキシドによって置き換えられてもよい)を行なした付加物；

8乃至22個の炭素原子を有する脂肪族と少なくとも1個のヒドロキシ低級アルキル基を有する(または第2アミンとの反応生成物のアルキレンオキシド付加物(この場合、ヒドロキシアルキルアミンと脂肪族との比のモル比は1:1でもあるいは1より大。たとえば1:1乃至2:1であつてもよい)；

3乃至6個の炭素原子を有する3乃至6個の脂肪族アルコールたとえばグリセリンまたはペンタエリトリトールにプロピレンオキシドを付加した付加物(この場合、そのポリプロピレンオキシド付加物は250乃至1800好ましくは400乃至900の平均分子量を有する)。

しい例としては、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、さらにはメサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、メチレンマロン酸が挙げられる。これらの他の無水物の例としては、特に無水マレイン酸が挙げられる。

上面に該当するスルホン酸の例としては、ビニルスルホン酸又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が挙げられる。

好ましい例は、3乃至5個の炭素原子を有するモノカルボン酸、特にメタクリル酸およびより好ましくはアクリル酸である。

本発明によるグラフト高分子のうちで特別に興味のあるものは、その構成として、12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールの1モル。あるいはそのアルキル部分に金属で4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールの1モル、に2乃至40モルのエチレンオキシドを付加した。あるいはより好ましくは10乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アミンの1モルにエチレンオキシ

ドに相当する非イオン界面活性剤は、12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールまたは脂肪酸の1モル。あるいはアルキル部分に金属で4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールの1モル、に2乃至40モルのエチレンオキシドを行なした付加物である。

幹頭としての上記のポリアルキレンオキシド付加物にグラフトされるモノマー(側頭)を導入するために使用されるエチレン不飽和の重合可能なカルボン酸またはスルホン酸としては、1つのエチレン不飽和脂肪族酸を含有しそして好ましくは多くとも7個の炭素原子を有するモノカルボン酸、ジカルボン酸。それらの無水物ならびにスルホン酸が挙げられる。モノカルボン酸の例としてはアクリル酸、メタクリル酸、ヨーハロゲンアクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリル酸、ヨーシアノアクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸が挙げられる。エチレン不飽和ジカルボン酸の好ま

く5乃至25モルを付加した付加物の残基を有し、そしてその側頭として、そのグラフト重合体の重合を簡単にして少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも50重量%、特に好ましくは50乃至95重量%のグラフトされたアクリル酸を含有するものである。

これらの生成物のうちでは、その構成としてオクチルフェノールまたは特にノニルフェノールの1モルに2乃至35モルのエチレンオキシドを付加した付加物の残基を有するものが好ましい。その付加物は所定の場合にはアセチル化されることもできる。

本発明によるグラフト高分子はそれ自身公知の方法によつて製造される。好ましくはその製造は次の方法によつて行なわれる。すなわち、

(1) 1個の碳水化合物2乃至20モルの-CH<sub>2</sub>-OH-基を有する1つのポリケリコールエーテル類とを有している陰イオン性、陽イオン性、両性または非イオン性ポリアルキレン

オキシド付加剤と。

(2) グラフト高分子の製造を簡単に少くとも 20 割ほどのエチレン性の不飽和で進行可能な性質の水溶性高分子であるモノマー例えば対応するカルボン酸、その無水塩またはスルホン酸と一起にし、そして触媒の存在下、好ましくは 100 度から 110 度の温度で複合するのである。

触媒としては、好ましくは有機酸成形機または無機の開始剤が使用される。このフリーラジカル高分子複合するためには適当な活性の開始剤の例を以下に示す。

脂肪族アルキルアゾ化物たとえばアゾ-ビス-イソブチロニトリル、アゾ-ビス-2-メチル-バレニトリル、1, 1'-アゾ-ビス-1-シクロヘキサンニトリルおよび2, 2'-アゾ-ビス-イソブチロニトリルアルキルエステル；対称形ジアシル過酸化物たとえば過酸化-アセチル、-ビロビオニルまたは-ブチリル、過酸化ベンゾイル、ブロム-、ニトロ-、メ

好ましい開始剤（活性剤）は過酸化ジベンゾイルとペルオキシ二硝酸カリウムである。

これらの活性剤は出発物質に対して一般に 0.1 乃至 1.0 質量%、好ましくは 0.5 乃至 2 質量% の量で使用される。

グラフト高分子は不活性雰囲気中、例えば窒素の存在で実施するのが有利である。

本グラフト高分子は一般に粒状 20 乃至 30 質量% の形態またはエマルジョンとして得られ、そして形成によつては乾燥後に白いワックス状またはざらざらした透明な膜となる。

本発明によるグラフト高分子は幹線として使用された陰イオン性、陽イオン性、兩性または非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物を 5 乃至 80 質量%、そしてグラフトされた網膜を 9.5 乃至 20 質量% 合成する。本発明により使用されるポリアルキレンオキシド付加物は、一般に平均分子量が 80 乃至 8,800、好ましくは 80 乃至 4,400 の間に

テル-またはメトキシ基または過酸化ベンゾイルならびに過酸化ラウロイル；対称形ペルオキシドジカーボネートたとえばジエチル-、ジイソプロピル-、ジシクロヘキシル-およびリベンジル-ペルオキシドジカーボネート；1,1'-ブチルペルオクトエート、1,1'-ブチルペルベンゾエートまたは 1,1'-ブチルツエニルペルアセテートならびにペルオキシドカルバメートたとえば 1,1'-ブチル-（フェニルペルオキシ）-カルバメートまたは 1,1'-ブチル-N-(2, 3-ジクロロ-または-4-クロロ-フェニル-ペルオキシド)-カルバメート。その他の適当な有機過酸化物は 1,1'-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-1,1'-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-クメンペルオキシドおよび 1,1'-ブチルペルビバレートである。

適当な無機開始剤は過酸化水素、ペル氯酸塩またはペルオキシニ酸塩である。

好ましくは 80 乃至 1500 のポリグリクリールエーテル類を行する。

好ましいグラフト高分子は、好んで使用されたポリアルキレンオキシド付加物の量を 5 乃至 50 質量% そして網膜としてグラフトされたモノマーを 5.0 乃至 9.5 質量% 合成する。

本新規なグラフト高分子製造のための出発物質として使用されるポリアルキレンオキシド付加物は陰イオン性、陽性、兩イオン性または非イオン性でありうる。またグラフトされるモノマーは、例えばカルボン酸塩および/またはスルホン酸塩を行しうる。その製造に使用されうる出発物質が多種多様であるので、それに応じて本新規グラフト高分子も多くの異なる特性を有することができ、それ故にその用途としては種々の用途が考慮される。

例えば、本発明によるグラフト高分子は塗装工業、ガス沈降のごとき工業プロセスおよび紡織工業の分野において防腐剤として使

することができる、さらに成状または粉末状の水溶性樹脂あるいは表面活性剤などと併用して使用することもできる。すなわち、たとえばビルダーとして単独または他の潤滑剤と組合せて使用することができる。組合せとしては、リン酸塩(ポリまたはビロリン酸塩)のごとき活性効果促進物質および/またはケイ酸塩との組合せ、あるいはセツケンたとえばカリウムセツケン、アミンオキシド、漂白剤(ペルオキシ、過酸化物または水和油)および/またはけい光漂白剤との組合せなどが考慮される。また、本発明によるグラフト高分子を他の公知界面活性剤、分散剤、タンパク含有物あるいは好ましくはアクリル酸またはマレイン酸の单體高分子たとえばポリ無水マレイン酸と組合せて洗濯液に添加することも考えられる。洗濯液に添加して使用する場合には、さらにアクリル酸とメタクリル酸、メタクリロニトリル、アクリル酸エステ

ル、メタクリル酸エステルあるいはビニルモノマーとの共高分子と組合せて、あるいはマレイン酸とステレン、マレイン酸とビニルエステルあるいはマレイン酸とビニルエーテルとの共高分子と組合せて、あるいは特にカルボキシメチルセルロースと組合せて使用することが考えられる。

本図のグラフト高分子がそれと組合せられるその他の着色剤としては、ヒドロキシル含有性ポリカルボン酸たとえばクエン酸またはグルコン酸、および少なくとも2種の異系酸子に結合され場合によつてはさらに酸化されたホスホナートメチル酸またはカルボキシメチル酸を含有する堿基性炭素化合物が挙げられる。後者の堿基性炭素化合物の場合、それはアミノアルキレン酸、アミノシクロアルキレン酸ならびにアミノアルキレンホスホン酸、N-スルホアルカンアミノホスホン酸等であり、例示すれば次のものである。ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミノテトラ

酢酸、 $\beta$ -ヒドロキシエチル-エチレンジアミントリ酢酸、シクロヘキシレンジアミントラ(2-2)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸およびニトリロ-トリス-(メチレンホスホン酸)、1-アミノエタン-1、1-ジホスホン酸、N-スルホエタン-1-アミノエタン-1、1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシ-2-アミノ-プロパン-1、1-ジホスホン酸、エチレンジアミン-テトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレン-トリアミン-ベンタ(メチレンホスホン酸)、ヘキサメチレンジアミン-テトラ(メチレンホスホン酸)ならびにこれらの他の水溶性酸たとえばナトリウム塩またはマグネシウム塩。その他、本発明による新規グラフト高分子の海藻またはエマルジョンは、防汚加工および油漬け防止加工のため、洗濯の前の荷物の防汚防止のためにおよび特に少なくとも部分的に合成繊維たとえばポリエスチル、ポリアミド、ポリアクリルニトリルまたはポリビロビレンからなる細

品の親水性化のためにも使用できる。

さらにまた、本発明の新規なグラフト高分子は、好ましくは対試化物またはペルオキシ酸と組合せてアルカリ性漂白剤に使用することもできる。

さらに、スラリー成形剤として、染料溶解剤としてあるいはまたゲル化防止剤としても使用することができる。さらにまた、本発明の新規性質の用途として洗剤用表面活性剤および殺藻の活性成分の組合としての使用もある。

以下に本発明を説明するための実験例を記す。実験例中の部は重量をセントバーセントは質量バーセントである。“ppm”は100万当りの量を意味する。

下記の生成物は幹綱すなわち成分(I)として使用される陰イオン性、陽イオン性、兩性または非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の例である。

1. 陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物

- A<sub>1</sub> アルフォール(Alfol)(1014)の1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>2</sub> ステアリルアルコールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>3</sub> 2-エチル-ヘキサノールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>4</sub> ステアリルアルコールの1モルにエチレンオキシド1.5モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>5</sub> トリデシルアルコールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>6</sub> ヒドロアビエチルアルコールの1モルにエチレンオキシド4モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>7</sub> アルフォール(2022)の1モルにエ

- チレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>8</sub> ラウリルアルコールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>9</sub> ラウリルアルコールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのジ-( $\beta$ -ヒドロキシ-エチル)-アミン塩；
- A<sub>10</sub> ラウリルアルコールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのナトリウム塩；
- A<sub>11</sub> ラウリルアルコールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのナトリウム塩；
- A<sub>12</sub> 2-エチル-ロ-ヘキサノールの1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物の酸性硫酸エステル；
- A<sub>13</sub> プチルフェノールの1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の酸性硫酸

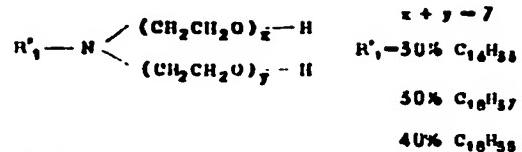
- エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>14</sub> トリプチルフェノールの1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>15</sub> ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>16</sub> ノニルフェノールの1モルにプロピレンオキシド1.0モルとエチレンオキシド1.0モルとを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>17</sub> ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド3.5モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>18</sub> ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド5.0モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>19</sub> ノニルフェノールの1モルにプロピレンオキシド1.5モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；

- A<sub>20</sub> ドデシルフェノールの1モルにエチレンオキシド6モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>21</sub> ペンタデシルフェノールの1モルにエチレンオキシド6モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>22</sub> ロ-フェニルフェノールの1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物の酸性硫酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>23</sub> ロ-ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性マレイン酸エステルのナトリウム塩；
- A<sub>24</sub> ロ-ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性モノスルホカク酸エステルのナトリウム塩；
- A<sub>25</sub> ノニルフェノールの1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物の酸性リン酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>26</sub> ジベンジルフェノールの1モルにエチ

- ンオキシド 1.2 モルを付加した付加物の複性縮エステルのナトリウム塩；
- A<sub>27</sub> ジベンジル-(ノニル)-フェノールの 1 モルにエチレンオキシド 1.5 モルを付加した付加物の複性縮エステルのナトリウム塩；
- A<sub>28</sub> ポノニルフェノールの 1 モルにエチレンオキシド 1.0 モルを付加した付加物の複性リン酸エステル；
- A<sub>29</sub> ステアリン酸- $\beta$ -ヒドロキシエチルアミドの 1 モルにエチレンオキシド 1.5 モルを付加した付加物の複性縮エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>30</sub> 純脂アミンの 1 モルにエチレンオキシド 3 モルを付加した付加物の複性二級酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>31</sub> 純脂アミンの 1 モルにエチレンオキシド 8 モルを付加した付加物の複性二級酸エステルのアンモニウム塩；
- A<sub>32</sub> 純脂アミンの 1 モルにプロピレンオキシド 3.0 モルを付加した付加物のモノリン酸エステルとジリン酸エステルとの (1:2) 混合物；
- A<sub>33</sub> 純脂アミンの 1 モルにエチレンオキシド 8 モルを付加した付加物の複性二級酸エ斯特ルのアンモニウム塩；
- A<sub>34</sub> ドデシルアミンの 1 モルにステレンオキシド 1 モルとエチレンオキシド 8 モルとを付加した付加物の複性二級酸エ斯特爾のアンモニウム塩；
- A<sub>35</sub> 純脂アミンの 1 モルにエチレンオキシド 8 モルを付加した付加物の複性スルホコハク酸半エ斯特爾のナトリウム塩；
- A<sub>36</sub> 純脂アリルアミンの 1 モルにエチレンオキシド 4 モルを付加した付加物の複性二級酸エ斯特爾のアンモニウム塩；
- A<sub>37</sub> ドデシルアミンの 1 モルにエチレンオキシド 8 モルを付加した付加物のモノリン酸エ斯特爾とジリン酸エ斯特爾との (1:2) 混合物；
- A<sub>38</sub> ラウリルアミンの 1 モルにエチレンオキシド 4 モルを付加した付加物のモノリン酸エ斯特爾とジリン酸エ斯特爾との (1:2) 混合物；
- B. 脲イオン性ポリアルキレンオキシド付加物
- B<sub>1</sub> 純脂アミン 1 モルにエチレンオキシド 4 モルを付加した付加物；
- B<sub>2</sub> 純脂アミン 1 モルにエチレンオキシド 8 モルを付加した付加物；
- B<sub>3</sub> 純脂アミン 1 モルにプロピレンオキシド 3 モルとエチレンオキシド 5 モルとを付加した付加物；
- B<sub>4</sub> ドデシルアミン 1 モルにステレンオキシド 1 モルとエチレンオキシド 8 モルとを付加した付加物；
- B<sub>5</sub> 純脂アミン 1 モルにエチレンオキシド 8 モルを付加し、クロロアセトアミドで四級化された付加物；
- B<sub>6</sub> C<sub>18</sub> - C<sub>22</sub> - 純脂アミン 1 モルにエチ
- ンオキシド 3.0 モルを付加し、塩酸ジメチルで四級化された付加物；
- B<sub>7</sub> ラウリルアミン 1 モルにエチレンオキシド 3.0 モルを付加し、塩酸ジメチルで四級化された付加物；
- B<sub>8</sub> ラウリルアミン 1 モルにエチレンオキシド 1.5 モルを付加し、塩酸ジメチルで四級化された付加物；
- B<sub>9</sub> 純脂アリルアミン 1 モルにエチレンオキシド 1.5 モルを付加し、塩酸ジメチルで四級化された付加物；
- B<sub>10</sub> 純脂アリルアミン 1 モルにステレンオキシド 1 モルとエチレンオキシド 3.0 モルとを付加し、塩酸ジメチルで四級化された付加物；
- B<sub>11</sub> プロピレンオキシド 6 モルとエチレンオキシド 3.0 モルとを付加し、塩酸ジメチルで四級化された付加物；
- B<sub>12</sub> 純脂アリルアミン 1 モルにステレンオキシド 1 モルとエチレンオキシド 2.0 モルと

を付加し、総はジメチルで封止化された付  
加物；

**R<sub>13</sub>** 下記式の付加物



**C. 非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物**

**C<sub>1</sub>** 試験アミン1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物の非イソノノニオキシドエス

テルのアンモニウム塩；

**C<sub>2</sub>** 試験アミン1モルにエチレンオキシド4モルを付加した付加物の非イソノノニオキシドエス

テルのアンモニウム塩；

**C<sub>3</sub>** 試験アミン1モルにエチレンオキシド6モルを付加した付加物の非イソノノニオキシドエス

テルのアンモニウム塩；

**C<sub>4</sub>** 試験アミン1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物の非イソノノニオキシドエス

テルのアンモニウム塩；

**D<sub>6</sub>** オレイルアルコール1モルにエチレンオ

キシド1.8モルを付加した付加物；

**D<sub>7</sub>** プチルフェノール2モルにエチレンオキシド6モルを付加した付加物；

**D<sub>8</sub>** ポークレゾール2モルにエチレンオキシド4モルを付加した付加物；

**D<sub>9</sub>** トリプチルフェノール1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物；

**D<sub>10</sub>** オクチルフェノール1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物；

**D<sub>11</sub>** ノニルフェノール1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物；

**D<sub>12</sub>** ノニルフェノール1モルにエチレンオキシド1.0モルを付加した付加物；

**D<sub>13</sub>** ノニルフェノール1モルにエチレンオキシド1.0モルとプロピレンオキシド1.0モルとを付加した付加物；

**D<sub>14</sub>** オレイルアルコール1モルにエチレンオキシド1.8モルを付加した付加物；

**D<sub>15</sub>** オレイン酸1モルにエチレンオキシド

**C<sub>5</sub>** 試験アミン1モルにエチレンオキシド8モルを付加した付加物の非イソノノニオキシドエス

テルのクロロアセトアミドで封止化されたアン

モニウム塩；

**C<sub>6</sub>** C<sub>14</sub> - C<sub>22</sub> 酰胺族アミン1モルにエチレンオキシド3.0モルを付加した付加物の内

性液封止エス

テルの総はジメチルで封止化さ

れたアンモニウム塩；

**D. 非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物**

**D<sub>1</sub>** 2-エチルヘキサノール1モルにエチレンオキシド6モルを付加した付加物；

**D<sub>2</sub>** 2-エチルヘキサノール1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物；

**D<sub>3</sub>** ステアリルアルコール1モルにエチレンオキシド1.5モルを付加した付加物；

**D<sub>4</sub>** アルフォール(8-10)1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物；

**D<sub>5</sub>** ヘキサデシルアルコール1モルにエチレンオキシド5モルを付加した付加物；

1.2モルを付加した付加物；

**D<sub>16</sub>** 0-フェニルフェノール1モルにエチ

レンオキシド8モルを付加した付加物；

**D<sub>17</sub>** アルフォール(12-14)の1モルにエチ

レンオキシド5モルとプロピレンオキ

シド5モルとを付加した付加物；

**D<sub>18</sub>** ひまし油1モルにエチレンオキシド1.5モルを付加した付加物；

**D<sub>19</sub>** ベンタエリトリトル1モルにプロピレ

オキシド3モルを付加した付加物；

**D<sub>20</sub>** グリセリン1モルにエチレンオキシド3.5セルとプロピレンオキシド1.5モルとを付加した付加物；

**D<sub>21</sub>** C<sub>6</sub> - C<sub>11</sub> - オキソアルコール1モルにエチ

レンオキシド7モルを付加した付加物；

**D<sub>22</sub>** ポークレゾール1モルにエチ

レンオキシド3.5モルを付加した付加物；

**D<sub>23</sub>** ヤシ油脂肪(8-(N,N-ビス-β-ヒ

ドロキシエチル)アミドの1モルにエチ

レンオキシド2モルを付加した付加物；

D<sub>24</sub> ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 5 モルを付加した付加物：

D<sub>25</sub> グリセリン 1 モルにプロピレンオキシド 5.8 モルを付加した付加物：

D<sub>26</sub> ベンケリトリトル 1 モルにプロピレングリコール 5.8 モルを付加した付加物。

#### 実験例 1

オクチルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 8 モルを付加した付加物（成分 D<sub>10</sub>）の 1.0 g とラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g を 200 g の水に溶解して攪拌下且つ窒素ガス気流中で 70 °C までこの溶液を加熱する。この溶液に 60 分間でアクリル酸 4.0 g 中油酸化ジベンゾイル 1.9 の溶液を滴下する。この溶液をさらに 3 時間 90 °C で加熱する。しかしながら固体分合量が 2.05 % の収率に相当する。この重合体構成を確認すると透明なフィルムが得る。

#### 実験例 2

ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシ

ド 5 モルを付加した付加物（成分 D<sub>21</sub>）の 2.0 g とラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g を 200 g の水に溶解し、その溶液を窒素ガス気流下で攪拌しながら 70 °C まで加熱する。95 g の水で冷却して 30 % の水溶液を 8 g を添加して 9.84 % の収率に相当する固体分 2.51 % の粘性溶液 202 g を得る。

乾燥時にこの重合体構成は透明な、もろいフィルムを与える。

#### 実験例 4

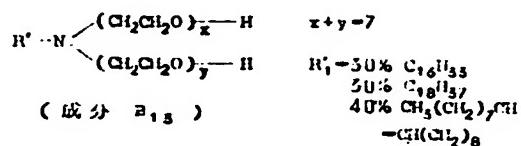
ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 3.5 モルを付加した付加物（成分 D<sub>22</sub>）の 2.0 g とラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g とを 200 g の水に溶解し、この溶液を窒素ガス気流下で攪拌しながら 70 °C まで加熱する。アクリル酸 8.0 g 中油酸化ジベンゾイル 2.9 の溶液を 60 分間で上面の溶液に滴下する。この溶液をさらに 3 時間 90 °C で加熱してから 3.0 % の水溶液を 2 g を添加する。滴加後 9.82 % の収率に相当する固体

#### 実験例 5-62614 (14)

R' 1.0 モルを付加した付加物（成分 D<sub>12</sub>）の 1.5 g を 150 g の水に溶解し、そしてこの溶液を窒素ガス気流下で攪拌しながら 70 °C まで加熱する。アクリル酸 3.5 g 中油酸化ジベンゾイル 1.9 の溶液を 50 分間で上面の溶液に滴下する。この溶液をさらに 3 時間 70 °C で加熱する。しかしながら固体分 2.52 % の粘性溶液 200 g を得る。これは 9.84 % の収率に相当する。この重合体構成は乾燥時に固体として透明無色の、タックのないフィルムを与える。

#### 実験例 3

水 5.0 g 以下配式の付加物 2.0 g を溶解する。



この溶液を窒素ガス気流下操作しながら 90

分 2.0 % の粘性溶液 284 g が得られる。

この重合体溶液は乾燥すると透明なフィルムを残す。

#### 実験例 5

ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 5 モルを付加した付加物（成分 D<sub>21</sub>）の 2.5 g を 5.0 g の水に溶解し、そしてその溶液を窒素ガス気流下で操作しながら 90 °C まで加熱する。この溶液に 30 分間でアクリル酸 2.5 g 中油酸化ジベンゾイル 1.9 の溶液を滴下する。生じたエマルジョンをさらに 3 時間 90 °C に加熱する。100 g の水を添加した後、固体分 2.5 % のエマルジョン 201 g を得る。これは 9.85 % の収率に相当する。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが固体として与えられる。

#### 実験例 6

ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 1.0 モルとを付加した付加物の粘性リソリンはエステル（成分 A<sub>25</sub>）の 5.0 g を水 5.0 g に

搅拌し、そしてこの溶液を水素ガス気流下で搅拌しながら90℃まで加熱する。この溶液にアクリル酸20.0g中性吸化ジベンゾイル1.7gの混合を30分間で落下する。この混合をさらに3時間90℃に加熱してから水100gを添加する。しかして固体分2.5%の粘性溶液21.0gを得る。これは9.5%の収率に相当する。この混合体溶液は乾燥すると透明なフィルムを成す。

#### 実験例7

グリセリン1モルにプロピレンオキシド5.8モルを付加した付加物(成分R<sub>25</sub>)の2.5gを水100gに溶解して塗装溶剤気流下で搅拌しながら80℃まで加熱する。この溶液にアクリル酸25.0g中性吸化ジベンゾイル1.9gの混合を30分間で落下する。生じたエマルジョンをさらに3時間80℃に加熱し、そして水50gと30%の水酸化ナトリウム溶液1mlとを添加する。この添加後に固体分2.5%のエマルジョン20.1gが得られる。

同90℃に加熱する。100gの水で溶解して、そして30%の水酸化ナトリウム溶液5gを添加後、固体分2.5%の粘性溶液20.6gが得られる。これは9.6%の収率に相当する。この混合体溶液を乾燥すると無色透明なタックのないフィルムが成る。

#### 実験例10

陽イオン性成分R<sub>15</sub>の57.5gを水30gに溶解した溶液を塗装溶剤気流下搅拌しながら90℃に加熱する。この溶液に、アクリル酸12.5g中性吸化ジベンゾイル1.5gの混合を1.0分間で落下し、そしてさらに3時間90℃に加熱する。水120gの添加後に固体分2.5%の粘性溶液20.45gが得られる。これは9.1%の収率に相当する。この混合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが成る。

#### 実験例11

ノニルフェノール1モルにエチレンオキシド2モルを付加した付加物(成分R<sub>11</sub>)の1.0gとノニル吸化ナトリウム1.5gとを140g

これは9.4%の収率には相当する。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが成る。

#### 実験例8

ノニルフェノール1モルにエチレンオキシド1.0モルを付加した付加物(成分R<sub>12</sub>)の4.0gを塗装溶剤気流下で搅拌しながら90℃に加熱する。これに5分間アクリル酸1.0g中性吸化ジベンゾイル1.5gの混合を落下する。プラスカ内溶剤をさらに2時間90℃に加熱する。150gの水で溶解後、固体分2.5%の粘性の溶液20.0gが得られる。これは9.4%の収率に相当する。この混合体溶液は乾燥すると透明無色の粘性液体を与える。

#### 実験例9

上記と同じ付加物(成分R<sub>12</sub>)の2.5gを水50gに溶解し、そして塗装溶剤気流下で搅拌しながら90℃に加熱する。この溶液に3.0分間アクリル酸25.0g中性吸化ジベンゾイル1.9gの溶液を落下し、そしてさらに2時間

の水に溶解して塗装溶剤気流下で搅拌しながら90℃まで加熱する。この溶液にアクリル酸4.0g中性吸化ジベンゾイル1.5gの混合を3.0分間で落下する。生じたエマルジョンをさらに3時間90℃に加熱する。水150gを添加後に、固体分2.5%のエマルジョン20.4gが得られる。これは9.2%の収率に相当する。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが成る。

#### 実験例12

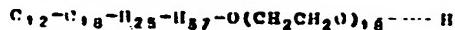
陽イオン性成分R<sub>15</sub>の7.5gを水150gに溶解して塗装溶剤気流下で搅拌しながら7.0℃まで加熱する。この溶液にアクリル酸4.2.5g中性吸化ジベンゾイル1.5gの混合を3.0分間で落下する。さらに3時間70℃に加熱した後、137gの水を加える。しかし9.5%の収率に相当する固体分1.5%の粘性溶液が得られる。この混合体溶液は乾燥時に透明なフィルムを与える。

#### 実験例13

ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 3.5 モルを付加した付加物（成分 D<sub>22</sub>）の 2.5 g を 150 g の水に溶解し、そしてこの溶液を窒素ガス吹下で搅拌しながら 70 °C に加熱する。アクリル酸 4.75 g 中性化ジベンゾイル 0.5 g の混合液を 30 分間で上記の溶液に滴下する。この溶液をさらに 3 時間 70 °C に加熱したのち、水 132 g を追加する。しかして固体分 1.5 % の粘性溶液 3.2 g が得られる。これは 9.8 % の収率に相当する。この混合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが現る。

実施例 1-4

下記式のポリエチレンオキシド付加物 2.5 g とラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g と水 150 g の水に溶解する。



この溶液を搅拌且つ搅拌導入下で 70 °C まで加熱し、そしてアクリル酸 2.4 g とメタクリル酸 2.5 g とに中性化ジベンゾイル 0.5

g を混ぜた溶液を滴下する。この溶液をさらに 3 時間 70 °C に加熱して水 132 g のエマルジョン 2.0 g を得る。これは 9.2 % の収率に相当する。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが現る。

実施例 1-5

ノニルフェノールに 2 モルのエチレンオキシドを付加した付加物（成分 D<sub>11</sub>）の 2.0 g とラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g を 140 g の水に投入して搅拌導入下搅拌しながら 90 °C まで加熱する。これに 30 分間でアクリル酸 3.0 g 中性化ベンゾイル 1 g の溶液を滴下する。得られたエマルジョンをさらに 3 時間 90 °C に加熱してから水 132 g を追加する。しかし固体分 2.5 % の粘性エマルジョン 2.0 g が得られる。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが現る。

実施例 1-6

エチレンオキシド 1.0 モルをノニルフェノールに付加した付加物（成分 D<sub>12</sub>）の 1.0 g

ラウリル硫酸ナトリウム 1 g および水硬化ナトリウム溶液（30 % 溶液） 3 g を 200 g の水に溶解し、そして搅拌導入下で搅拌しながら 90 °C まで加熱する。この溶液にアクリル酸 4.0 g 中性化ベンゾイル 1 g の溶液を 60 分間で滴下する。この溶液をさらに 3 時間 90 °C に加熱する。しかし固体分 2.0 % の粘性エマルジョン 2.6 g が得られる。これは 9.8 % の収率に相当する。この混合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが現る。

実施例 1-7

成分 D<sub>13</sub> の 1.0 g を水 150 g に溶解して搅拌導入下搅拌しながら 70 °C に加熱する。この溶液にアクリル酸 4.0 g 中性化ベンゾイル 0.5 g の溶液を 30 分間で滴下する。さらに 4 時間 70 °C に加熱したのち、4.5 g の水を加える。しかし固体分 2.03 % の粘性溶液 2.45 g が得られる。これは 9.9 % の収率に相当する。この混合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが現る。

実施例 1-8

ノニルフェノールにエチレンオキシド 9 モルを付加した付加物 2.5 g を水 50 g に溶解して搅拌導入下搅拌しながら 90 °C まで加熱する。この溶液にアクリル酸 2.5 g 中性化ベンゾイル 1 g の溶液を 30 分間で滴下する。この反応混合物をさらに 2 時間 90 °C に加熱したのち、9.5 g の水と水硬化ナトリウム水溶液（30 %） 5 g を加える。搅拌後に固体分 2.41 % の粘性溶液 2.51 g が得られる。これは 9.9 % の収率に相当する。この混合体溶液を乾燥すると透明なフィルムが現る。

実施例 1-9

成分 D<sub>12</sub> の 3.0 g とラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g を 150 g に溶解し、そしてその溶液を搅拌導入下搅拌しながら 90 °C に加熱する。この溶液にアクリル酸 2.0 g 中性化ベンゾイル 1 g の溶液を 30 分間で滴下する。水硬化ナトリウム水溶液（30 %） 1 g

前記袋に固体分 25.3% の粘性組成 20.2.5 g が得られる。これは 9.4% の吸水率に相当する。この混合体が膜を形成すると透明なフィルムが成る。

#### 実験例 2.0

成分 D<sub>12</sub> の 2.0 g を水 15.0 g に溶解した溶液を密閉容器気下保持しながら 9.0℃ に加熱する。この同時に、アクリル酸 3.0 g 中濃酸化ベンツイル 1 g の溶液を 3.0 分間に滴下する。この反応混合物をさらに 2 時間 9.0℃ に加熱してから、水酸化ナトリウム水溶液 (8.0%) 1.5 g を添加する。

しかし、固体分 25.3% の粘性組成 20.2.5 g が得られる。これは 9.8% の吸水率に相当する。この混合体が膜を形成すると透明なフィルムが成る。

#### 実験例 2.1

成分 D<sub>12</sub> の 4.0 g とラウリル硫酸ナトリウム 5.0 g を水 15.0 g に溶解して密閉容器気下で保持しながら 7.0℃ まで加熱する。こ

の溶液にアクリル酸 1.0 g 中濃酸化ベンツイル 0.5 g の溶液を 3.0 分間に滴下する。この反応混合物をさらに 5 時間 7.0℃ に保持してから、水酸化ナトリウム水溶液 (3.0%) 2 g を加える。固体分 25% の粘性組成 20.3 g が得られる。これは 9.84% の吸水率に相当する。この混合体が膜を形成すると透明なフィルムが成る。

実験例 2.1 と同じ操作を行なつて、ただし成分 D<sub>12</sub> の 1.5 g とアクリル酸 5.0 g を使用して、実験上初期的吸量で対応する混合体が同じく得られた。

#### 実験例 2.2

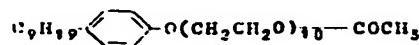
ノニルフェノール 1 モルにエチレンオキシド 1.0 モルを付加した付加物 (成分 D<sub>12</sub>) 6.5 g を水 6.5 g に溶解して溶解しながら密閉導入下で 8.0℃ まで加熱する。この時成に水 6.5 g 中に 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 6.5 g を溶解した溶液を 3.0 分間に滴下する。同時に、別に準備

された水 3.0 g 中ペルオキシ二酸化ナトリウム 1.3 g の溶液を別途に滴下する。この反応混合物をさらに 2 時間 8.0℃ に、そして 1 時間 9.0℃ に保持する。このあと 2.50 g の水を加えて溶解する。しかし固体分 25% の淡色を帯びた粘性組成 5.20 g が得られる。これは 1.01% の吸水率に相当する。この混合体を乾燥すると透明なフィルムが成る。

実験例 2.2 と同じにして、ただし成分 D<sub>12</sub> の 6.5 g と 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 6.5 g との代りに下記の出発物質の組合せを使用して同じく実験上初期的な吸量で対応するグラフト高分子が得られた。

- a) 成分 D<sub>12</sub> 6.5 g とアクリル酸 6.5 g
- b) 成分 D<sub>12</sub> 6.5 g とメタクリル酸 6.5 g
- c) 成分 A<sub>20</sub> 5.2 g とアクリル酸 7.8 g
- d) 成分 A<sub>18</sub> 6.5 g とアクリル酸 6.5 g
- e) 成分 A<sub>3</sub> 6.5 g とアクリル酸 6.5 g
- f) 成分 A<sub>0</sub> 6.5 g とアクリル酸 6.5 g

#### a) 下記式



の化合物 6.5 g とアクリル酸 6.5 g

#### b) 成分 D<sub>12</sub> 6.5 とイタコン酸 6.5 g

(これは水酸化ナトリウム組成 (5.0%) を調節として水 15.0 g に溶解された)

#### c) 成分 D<sub>12</sub> 6.5 とマレイン酸 6.5 g

(これは水酸化ナトリウム組成 (3.0%) 22.4 g の調節により水 15.0 g に溶解された)。

#### 実験例 2.3

過酸化ジベンゾイル 0.6 g を下記式の化合物 4.0 g に溶解する。



この溶液を密閉容器気下では保持しながら 8.0℃ に加熱し、そして無灰マレイン酸 4.0 g をトルエン 12.5 g を溶解した溶液を 1.5 分間に滴下する。次いでこの溶液を 8.0℃ に

特開昭59-62611 (16)

2時間、90°Cに1時間保持し、しかるのちトルエンを減圧蒸留により除去する。この残留物を237gの水に溶解して溶解する。しかして固体分25%の褐色溶液516gが得られる。これは98%の収率に相当する。この溶液を乾燥すると市販の炭体が得る。

実験例2.4

成分D<sub>1</sub>の5gを水180gに溶解して密閉容器下搅拌しながら80°Cに加熱する。この溶液にアクリル酸45g中性化ビジベンゾイル1gの糊成を30分間で減圧する。この反応混合物をさらに2時間80°Cに保持し、ついで90°Cに1時間保持する。しかして固体分22%の褐色を帯びた粘性溶液230gが得られる。これは99.5%の収率に相当する。この溶液を乾燥すると透明なフィルムが得る。

実験例2.5

ペンタエリトリトールに5.8モルのプロピレンオキシドを付加した付加物(成分D<sub>26</sub>)

該物を80°Cで2分間乾燥し、そして160°Cで4分間減圧を行なつた。

このようにして仕上げされた該物を人工的に活性させた沈殿浴に入れて60°Cで30分間処理した(前記1:30)。この沈殿浴には下記の成分が含有されていた。

硫酸銅	6.9 / g
ラノリン	1.9 / g
空気封道器の油	4.8 / g
前記実験例2, 3, 5または1.0のグラフト混合物	1.9 / g
硫酸銅に該物を含水でよくすりこいした。ほとんど溶解されていない該物が得られた。	
該物灰褐色となむら反り水を分別して用いて測定した。	
(フィルタ6/461加における拡大倍率)。	

測定されたそれぞれのパーセント乾燥による反射率を下表に示す。

1.0gを水180gに乳化したエマルジョンを密閉容器下搅拌しながら90°Cに加熱する。このエマルジョンにアクリル酸4.0g中性化ビジベンゾイル1gの糊成を120分間で減圧する。この反応混合物をさらに3時間90°Cに保持する。しかし固体分22%の褐色エマルジョン230gが得られる。これは99.5%の収率に相当する。このエマルジョンを乾燥すると透明なフィルムが得る。

使用例

例1 溶剤中の褪色化防止剤としての使用

1

ポリエステル/木粉(65/35)混合物( $3.65g/cm^3$ )を下記成分を含有し且つ酢酸でpH 6に調整された水溶液に浸漬した。

4.5-ジヒドロキシ-N,N'-ジメチロールエチレン硫酸(4.5%水溶液) 5.0g/l  
塩化マグネシウム・6H<sub>2</sub>O 1.5g/l  
浴液比ツクアツブは80%であつた。この

使用したグラフト混合物 (実験例2等)	反射率(%)
2	7.8
3	6.7
5	6.5
10	6.3
混合体無添加	4.1
溶解されなかつたもの	1.00

例2 アルコール浴槽プロセスのための褪色化防止剤としての使用

500mlのメスシリンドーに下記組成よりなる溶液を充填した:

バームチット水200g中、

甘油から取つた粗糖	2.0g
精蜜	1.0g
蛇床パン粉	2g
炭酸ソーダにより製造された	
グラフト混合物	5.0ppm

この溶液を溶解したため3時間放置した。この期間中、その液体表面にはグラフト混合物

が適用されているため他の治生が全くなかつた。消防士はがこのグラフト成合によつて阻害されることは全くなかつた。

#### 例3 水性樹脂用の塗装用の製造

ステアリルアルコール 15 g とステアリン 62.1 g とオフリドで溶成しそしてこれを、水 7.2 g 中に火薬用 1% 溶液されたグラフト成合 5 g を含むしている 7.0 g に出力した容器には拂しながら外成させた。このあと搅拌しながら放冷した。

板状の形成が完全な成粒子の分散物が得られた。この分散物は含水中で包んで良好に溶解可能であり、水性樹脂上に付与すると目的的に被覆する。

初期溶出率が 2.7% の試験結果得られた。上記成式用 0.05% (過剰火薬パルブ成合量) の量で被膜用時に使用することによって溶出率は 0.15% まで低減された。

#### 例4

シリコーン油	10%
火薬用 1.1% より被覆されたグラフト成合の 2.5% 水溶液	4.0%
2-エチル-ローヘキサノール	10%
水	40%

搅拌後、その溶出液の pH を 8.5% の半度で 5.5 に調整し、そして 30 分間で 120°まで加熱した。以いて、この温度で 30 分間に上記の液体を焼成した。しかるのち浴を放冷し、焼成された液体をすすぎ洗いして乾燥した。これによつて前述の高い且つは燃焼活性の溶出液が焼成された。

エマルジョン(1)の成合によつて被膜系ならばにオバーフロー構内は溶出液のない状態に保持され、また焼成に空気が用じこめられることによる溶出液の形成が制御された。

#### 例5

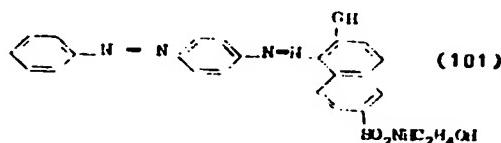
マフ (Maf) 燃出装置の中やボリ (エチレングリコールテレフタレート) 素 100 g を 120.0 g の水に投入して 60.0 g まで加熱

特開昭59- 62614 (13)

ビーム溶出装置の中やボリ (エチレングリコールテレフタレート) 素の量は 1.0 g と 100.0 g の水に入れて 10 分間煮沸した。

ついで溶かし 10.0 g まで加熱し、そして F-1 の添加物を逐次に添加した：

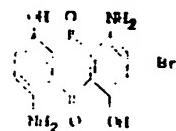
下記よりなる品合物	3000g
トリメチルベンゼン	7.00%
パラフィン油	11.1%
ローノニルフェノール 1 モルに 2 モルの エチレンオキシドを付加した付加物の成 分の 12% エステルのアンモニウム	13.4%
ローノニルフェノール 1 モルに 2 モルの エチレンオキシドを付加した付加物の成 分の 12% エステルのアンモニウム	5.5%
下記式 (101) の液体	4000g



下記の成分を含む水性エマルジョン(1)  
----- 300g

した。ついでこの液に下記の添加物を添加した：

硫酸アンモニウム	2400g
分子量が 4200 のグリセリン とプロピレンオキシドとの付加物 の 10% 水溶液	2000g
下記式 (102) の液体	3700g



下記の成分を含む水性エマルジョン(2)  
----- 450g

シリコーン油	15%
2-エチル-ローヘキサノール	12%
火薬用 1.5% より被覆されたグ ラフト成合の 3.5% 水溶液	40%
エタノールアミン	3%
水	30%

この混合の油を 8.5% 水で 5 分間調合し、そして 4.5 分間で 130°C まで加熱した。ついで、この温度で 6.0 分間上記の糸を染色した。このあと水浴を放冷し、そして染色された糸をすすぎ洗いして乾燥した。

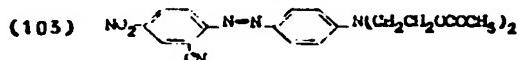
高級度でりー糸は銀ぼうきの青色に染色された糸が得られた。

実験、オーバーフロー浴ならびにマフはエマルジョン浴の添加によつて完全にガス抜きされた。

#### 例 6

木脂 5.0% とポリ(エチレングリコールテレフタレート) 5.0% との結合物 1.00 g を II T(高溫) ウインス染色液槽内で水性浴 3.000 g を用いて処理した。使用した水性浴は下記の成分を含有していた:

下記式(103)の染料 ----- 5.4 g



下記式(104)の染料 ----- 2.7 g

この混合の油を 8.5% 水で 5 分間調合し、

そして 4.5 分間で 130°C まで加熱した。ついで、この温度で 6.0 分間上記の糸を染色した。このあと水浴を放冷し、そして染色された糸をすすぎ洗いして乾燥した。

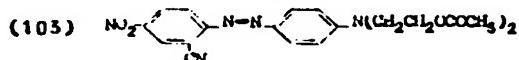
高級度でりー糸は銀ぼうきの青色に染色された糸が得られた。

実験、オーバーフロー浴ならびにマフはエマルジョン浴の添加によつて完全にガス抜きされた。

#### 例 6

木脂 5.0% とポリ(エチレングリコールテレフタレート) 5.0% との結合物 1.00 g を II T(高溫) ウインス染色液槽内で水性浴 3.000 g を用いて処理した。使用した水性浴は下記の成分を含有していた:

下記式(103)の染料 ----- 5.4 g



下記式(104)の染料 ----- 2.7 g

エタノールアミン	2%
ヤシ油	1.5%
4-ノニルフェノール 1 モル	
エチレンオキシド 1.0 モル	
付加したけん化カリウム	
エステル	1.65%

硫酸アンモニウム ----- 6.000 g

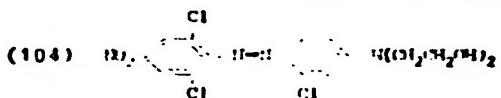
例 4 のエマルジョン(1) ----- 7.00 g

上記の処理浴は pH 5.6 に調整されており、そして処理は 40°C で 2.0 分間実施された。そのあと浴に炭酸ナトリウム 1.0 g を添加して 4.0 分間で 115°C まで加熱した。この温度で染物を 3.0 分間染色しそして浴を冷却した。染色された糸をすすぎ洗いし、乾燥した。

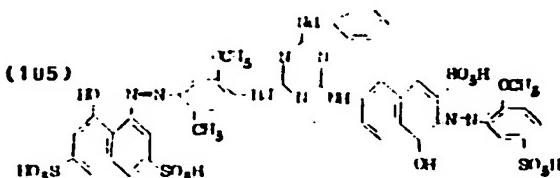
エマルジョン(1)の添加によつて独立しない染色が発現された。ウインス内で染物が形成する傾向がなかつたのでさわめて均一な染色が達成された。

#### 例 7

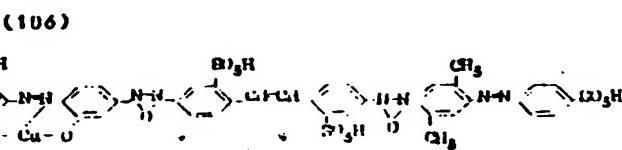
特開昭53-62611(20)



下記式(105)の染料 ----- 1.30 g



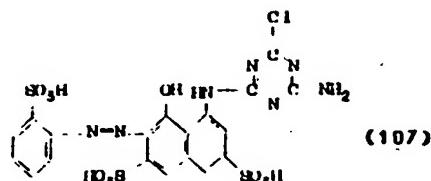
下記式(106)の染料 ----- 1.0 g



下記組成の混合物 ----- 3.000 g

フェニルベンゾエート	16.5%
2-メチルフェニルベンゾエート	3.05%
エチレングリコール	8%
イソプロパノール	17%

短浴ジエット染色 (short liquor jet-dyeing) 槽槽内で木脂トリコット織物 100 g を、40°C の脱イオン水 6.000 g に浸漬した。その浴中に塩化ナトリウム 3.6 g。下記式(107)



の染料 5.0 g および例 5 に記載のエマルジョン(2) 0.3 g を加えた。

織物を上記のジエット染色浴槽で浴槽 4.0 ℥において 4.5 分間染色した。ついでカゼ茨液ナトリウム 0.6 g を浸漬し、そしてさらに 5 分後に水酸化ナトリウムの 3.6% 水溶液 1.2 g を浸漬した。トリコットは浴をさらに 4.0 分間染色したのち、すすぎ洗いと浸漬いとを行なつた。これによつてりー糸はろうに水色染色されたトリコットが得られた。染

色斑は水中に被染色物のそれが浮はなくな生じなかつた。

#### 例8

前回式装置を用いて70リットルの木桶のチーズを30リットルの水500mlに浸せしする。この浴に下記の添加物を添加した：

水酸化ナトリウムの30%水溶液	100g
8.6%の亜硫酸水素ナトリウム	3g
以上に記載のエマルジョン(1)	0.3g
バツトブル 4(C.I. 69800)と	
バツトブル-6(C.I. 69825)と	
の1:3混合物からなる顔料 0.5g	
(これは水と5mlの30%水酸化ナトリウム水溶液で予備分散された)	

上記の添加物を一様的に分散させたのち、この浴浴を30分間で60℃まで加熱し、そして上記の木桶をこの温度で50分間染色した。既て、染浴に塩化ナトリウム6gを添加し、その後さらに30分間60℃でその木桶を染色した。このあと、被染色物を温水と

冷水とですすぎ洗いして洗浄した。これによつて均一且つ均一な被染色物が達成された。

#### 例9

前回したウインス内アグレーベクトンのニット品100mlを250mlとの水に浸せしし、そして下記成分からなるチーズ浴初7500gを添加した：

加水分解したポリ熱水マレインは 4.3%

(50%濃度)

2.5%アンモニア水溶液 1.4%

ポリエチレングリコール(分子量

1500)、熱水マレインは、ベンタエリトリトール1モルにブロブレンオキシド8モルを付加した

付加物およびステアリン酸の組合

生成物の30%水溶液 4.3%

このめと、その浴に水酸化ナトリウムの30%水溶液40gと8.6%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液10mlとを添加した。次に、例5に記載のエマルジョン(2)を2000gを添加

し、そして最後に下記成分からなる複合元液を添加した：

水	750
8.5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液	2500g
30%水酸化ナトリウム水溶液	6g
顔料、バツトイエロー5(C.I. 67300)	
	1000g
顔料、バツトバイオレット9(C.I. 60005)	
	500g

上記の染浴を30分間で70℃まで加熱し、そしてこの温度で上記の木桶を30分間染色した。

このめと最初をすすぎ洗いし、そして冷温水中で硬化した。染浴後均匀な染色が得られた。被染色されたニット品はやさわりのよい柔らかな感覚を示し、且つしわがなかつた。

エマルジョン(2)の添加によって染色系はほのない状態に保護され、そして染色工程中ニット品が損傷する現象がなかつた。

#### 例10 スラッジ脱水助剤としての使用例

固形分1.6%の工場下水スラッジ50mlに前回実験例1.6によつて被染されたグラフト共合体を6.25ppmのはでは加して2時間搅拌した。そのあとスラッジ試料を木桶フィルター(粗度木桶径：210g/cm<sup>2</sup>)付き漏斗に通して排泄した。この際、糞便をメスリングダーレに通して通した。10分後には9.5gの糞便が排出された。これに対し、上記のグラフト共合体を被染しない比較試料の場合では、排出された糞便のははわずかに1.5gであつた。

#### 例11 脱水脱渣液用の油防除剤としての使用例

脱水のモデルとして7%の水酸化ナトリウム水溶液を使用した。この水酸化ナトリウム溶液400mlをガラスシリンドラーに盛りして90℃に加熱した。次いで液漏れガラスフリットを通じて1時間につき1.6gとの空気を試験槽液中に吹入した。5分後液槽の高さは3.5cmとなつた。

この方法によつて得られたグラフト水和物は 50 ppm のまで膨脹したところ少なくとも 5 分間に泡の発生が停止された。

#### 例 1-2

表面張力が 3.27 ジイン／ロウである程度に満足している工業用水を過水性化粧品の活性スラッジ槽に入れて、水で 100:1 の比に希釈された。例 4 に記載のエマルジョン (II) をそのスラッジ槽内に噴霧散布した。エマルジョンの使用量は過水全量に対して 5 ppm となるよう定めた。この場合によつて過水の表面の泡の高さを約 1.0 乃至 2.0 cm の一定の高さにはげすることが可能となつた。エマルジョン (II) を添加しない場合には、約 5.0 カ乃至 6.0 分以内その活性スラッジ槽からはあふれ出した。例 4 のエマルジョン (II) の代りに、例 5 に記載したエマルジョン (IV) を水で 100:1 に希釈して 5 ppm の量で過水に散布した場合には上記と同様な消泡効果が達成された。なお、ここで注意すべきは、上記の強い泡立

ては大きいバブルが連続的に用いて泡立を入することによつて強制的に泡立されたものである。かかる空気の導入はパラストロフィの生成下的分離を可能ならしめるために必要なものである。

#### 例 1-3

1000 L の水 (温度 20 度至 25 度) に 1.5 ppm のナトリウムデシルベンゼンスルホナートを加え、そしてミキサーを用い且つ空気の吹込み (空気 3.2 L/秒) によりこの水を泡立てた。5 分後に泡の高さは 1.0 cm に達した。これに、前もつて水で 100:1 の比に希釈されていた例 4 に記載のエマルジョン (II) を 3 ppm の量で添加した。

追加 2 秒後には泡は完全に消えた。さらにミキサーによる搅拌と空気の吹込みを続けたが 3.0 分後においても新たな泡の形成は観察されなかつた。エマルジョン (II) を添加しないで同様の実験を行なつたところ、泡の高さは 1.5 cm 以上にも増加した。

#### 例 1-4

ガラス・ビーカーに 1 ㍑の過酸 (バルブ工業のアルカリバルブ化からの過酸) を取り、8.0 度に加熱し、そして強制ミキサーを用いては立てた。

この過酸ミキサーをはじて空気が導入された。泡の高さが 1.3 cm に達した時に例 4 に記載のエマルジョン (II) あるいは下記組成のエマルジョン (III) やそれそれ 2.50 ppm の量で添加した。

#### エマルジョン (III) :

シリコーン油	1.0 %
2-エチル-ローハキサノール	1.0 %
潤滑油が 3.8 度のシロキサン - オキシアルキレン	
混合体	2 %
(シリコン表面活性剤 L546)	
濃度 1.5 により調成された	
グラフト水和物の 3.5 % 水溶液	4.0 %
エタノールアミン	3 %

#### 水 3.5 %

追加後、泡は完全に消え、その後の泡立ちは抑制された (消泡効果)。これに対し、通常公知のシリコーン消泡用エマルジョンを使用した場合には前述に消泡効果が達成されるが、しかし持続的消泡効果はない。本願発明によるエマルジョン (II) または (IV) の特別な効果はそれが単にアルカリ安定性であることに基づくことができる。過酸の pH は約 13.5 である。

#### 例 1-5

工業用表面活性剤では、空気から放出される泡糸および界面活性剤によつて崩壊する泡の泡が発生される。例 4 に記載したエマルジョン (II) または例 1-4 に記載したエマルジョン (IV) を 4.00 ppm の量で添加することによつてかかる泡の発生を完全に阻止することができた。

#### 例 1-6 滅菌消泡効果を有する代用としての使用例

カーボンプラックとモータオイルとで人工的に汚染したポリエステルと木綿との混合試料の試料断片が下記の処理法により処理した。

試 料： AHIBA四塗漆色板

温度保持時間：60℃に30分間

活性剤使用量：各1g/2

pH 値： 灰はナトリウムで1.0に調節

浴 比： 1:20

洗浄終了後、各試料断片を別々に冷水ですすぎ洗いし、流水し、そして乾燥した。乾燥後試料断片の色の差異をDIN(ドイツ工業規格)6174に従つて測定した。結果を次の表に示す。洗浄されなかつた試料断片は反射率が0である。この値が大きければ大きいほど洗浄効果がより高いことを示す。

代謝法/処理回数	DIN 6174(%)
活性剤は用なし、バームチツト水のみ	10.49
ノニルフェノール1モルにエチレンオキシド9モルを付加した付加物	24.07
処理回21によるグラフト処理体(過剰のもの)	29.0
処理回12によるグラフト処理体	28.37
処理回17によるグラフト処理体	31.5
処理回3によるグラフト処理体	51.77
処理回2によるグラフト処理体	51.15
処理回5によるグラフト処理体	51.77
処理回18によるグラフト処理体	55.38
処理回19によるグラフト処理体	55.35
処理回20によるグラフト処理体	52.46
処理回21によるグラフト処理体	54.0

グラフト処理体の効果がノニルフェノール、グリコールエーテルのそれよりもすぐれているのは、そのグラフト処理体が油膜分離

されたための付着をも良好に防止するためである。

#### 以1.7 ポリアミド被じゅうたんの活性防止

ポリアミド6、6錠のじゅうたんを下記成分を含有している溶液(浴比1:40)で40℃の恒温において30分間処理した。

1-ベンジル-2-ヘプタデシル-ベンズ

イミダゾール-ジスルホン酸ナトリウムとココ酰防錆エタノールアミドとの2:1

混合物-----1g/2

リン酸トリナトリウム-----1g/2

エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウムは-----1g/2

次にこの予備処理したじゅうたんの100gの試料を下記の水性溶液で処理した：

100%の松脂漆液としての、処理回2.0

によつて成膜されたグラフト処理体--1g、

HF液ナトリウム-----5g、

バームチツト水-----4g

とから調製し、そしてpH 5に調節された水性溶液。

この処理は恒温槽で30分間実施された。処理後、そのじゅうたん試料を冷水で洗いし、そして乾燥した。このようにして処理されたじゅうたんの反射率は870ボルトであつた。これに対し、予備洗液のみのじゅうたんの反射率は8350ボルトであつた。

#### 以1.8

人工的に汚染された2.5gの木綿繊物(4MPA・式繊維)。これはカーボンプラック、蜜蝋、タンパク、インクおよび炭化炭で汚されている)および同じく2.5gの不織物の繊維断片とを洗浄槽に入れて40℃の恒温で30分間處理した。使用した洗液は、恒温が10月±11°、ドイツ硬度の水100ml、処理回21によるグラフト処理体の2.5%水溶液98mlとカルボキシメチルセルロース2%とからなる液体洗剤(1)0.4gおよび洗剤2のガラス玉50個を含んでいた。さらに、

特開昭59-62614 (24)

この被膜面は炭酸ナトリウムでpH 1.0に保たれていた。此酸度はすぎないとして選択した。

光触効果を、汚染されていた被膜面が光触によりて白くなつた程度に基づいて評定した。判定尺度としてはDIN (英國標準規格) 2662/1961のグレースケールが使用された。この判定法では最高の効果(本例における試験面では実際上達成不可能である)に対して評点5が与えられ、そして最低の効果(此例用川効果ゼロ)に対して評点1が与えられる。

上記により汚染された被膜面片の効果度の評点は4であつた。

被膜布片の汚れを光学的方法により判定した。この場合その白色度(チバガイギー法による)が測定された。

初期前の被膜布片の白色度は7.2であつた。効果度に測定された被膜布片の白色度は7.0であつた。これは、削減されたよごれの量で

けい光増白剤	0.1%
リン酸ベンタナトリウム	31.7%
ケイ酸マグネシウム	0.2%

洗剤(4)の組成：

実験例9によるグラフト混合体(25%)	7.2%
オキソアルコールたとえば2-エチルヘキサノール1モルにエチレンオキシド3モルを付加した付加物	28%
	計1.9

ポリエステルと木綿との混成布をカーボンブラックとモータオイルとで人工的に汚した試料を下記方法により洗剤した：

使用装置：AH18A回転式洗濯機

温度保持時間：60℃に30分間

pH値：炭酸ナトリウムでpH 1.0に調整

搭載：1:20

水硬度：10°ドイツ硬度

洗剤後はすぎないし、脱水し、そして乾燥した。次いでDIN 6174に従つて色の度を測定した。洗剤される前の色は反射度が

各片への着付面が実際上全くつかつたことを意味する。

上記例で使用された洗剤(4)の代りに下記の洗剤(3)、(3)または(4)を使用した場合にも上記と同様な結果が得られた。

洗剤(3)の組成：

実験例2.0によるグラフト混合体(100%)	50%
過ホウ酸ナトリウム	20%
メタケイ酸ナトリウム	5%
セツケン粉末	2%
カルボキシメチルセルロース	1%
けい光増白剤	0.1%
硫酸ナトリウム	21.9%

洗剤(3)の組成：

実験例2.0によるグラフト混合体	
過ホウ酸ナトリウム	40%
メタケイ酸ナトリウム	15%
セツケン粉末	5%
カルボキシメチルセルロース	2%

りである。得られた反射度の数値が大きければ大きいほど光触効果がよりすぐれていることを意味する。

洗剤の使用量と得られた結果を次表にまとめて示す。

洗剤量 g/l	洗剤濃度 (または組合せ)	色度 DIN6174による反射度
2	1-ペンジル-2-ヘプタデシル-ベンズイミダゾール-ジスルホン酸のナトリウム塩	1.9
3	実験例2.2. 過硫酸によるグラフト混合体	23.9
0.5	実験例2.2. 過硫酸によるグラフト混合体	20.6
0.5	実験例4.2.5.4.0.6.3.5によるリン酸エステルのオリゴマー混合物	
0.5	実験例2.2. 過硫酸によるグラフト混合体	
0.7	N-ミリストール-N,N-ジメチルアミノオキシド	24.4

特開昭59- 62613 (25)

手 続 换 正 書

昭和58年10月5日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示 昭和58年 特許 第121745号

2. 発明の名称 水溶性または水中分散性グラフト重合体、  
その製造法及び用法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 スイス因、バー・ゼル 4002、  
クリベツクストラーゼ 141  
氏名 (名跡) チバ-ガイギ アクチエングゼルシャフト

4. 代理人

(〒100) 住所 東京都千代田区丸の内3の2の3・富士ビル209号室  
氏名 井理士 国 部 正 夫  
(6444) 電話 (03) 3561(8)

5. 補正の対象 「明細書」

6. 補正の内容 別紙のとおり

明細書の序文内容に変更なし。  


手 続 换 正 書

(1)「特許請求の範囲」を別紙の如く訂正する。

昭和58年10月5日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示 昭和58年 特許 第121745号

2. 発明の名称 水溶性または水中分散性グラフト重合体、  
その製造法及び用法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 スイス因、バー・ゼル 4002、  
クリベツクストラーゼ 141  
氏名 (名跡) チバ-ガイギ アクチエングゼルシャフト

4. 代理人

(〒100) 住所 東京都千代田区丸の内3の2の3・富士ビル209号室  
氏名 井理士 国 部 正 夫  
(6444) 電話 (03) 3561(8)

5. 補正の対象 (1)明細書の「特許請求の範囲」の編

6. 補正の内容 別紙のとおり

## 2 特許請求の範囲

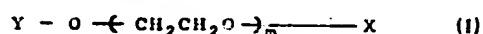
1. グラフト重合体の重量を基準にして少なくとも20重量%の親水性の、1個の炭素原子に結合された、グラフト成分と、該グラフト成分と2乃至200の- $\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-$ -基を有するポリグリコールエーテル類を介して結合されている少なくとも1つの疎水性残基とを有することを特徴とする水溶性または水中分散性グラフト重合体。
2. 該グラフト成分が酸性の水溶性付与基を有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のグラフト重合体。
3. その幹鎖内に、1個の疎水性置換基を持つ陽イオン性、陰イオン性、両性または非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の

残基と、該ポリグリコールエーテル類の各炭素原子にグラフトされた、エチレン不饱和性の重合可能なスルホン基またはカルボン基またはその無水物から由来した構造要素の構鎖とを含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項または2項に記載のグラフト重合体。

4. その幹鎖内に、1個の疎水性置換基を持ちそしてその第2末端ヒドロキシル基が非置換である非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載のグラフト重合体。
5. その幹鎖が、少なくとも8個の炭素原子を有する脂肪族モノアルコール、3乃至6個の脂肪族アルコール、場合によつてはアルキル、ベンジルまたはフェニルによつて置換されたフェノールまたは8乃至22個の炭素原子を有する脂肪酸の1モルにアルキレンオキシド2乃至200モルを付加し

## 成のグラフト重合体。

6. その幹鎖内に、式



(式中、Yは8乃至22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル、アルキル部分に4乃至16個の炭素原子を有するアルキルフェニルまたは0-フェニル-フェニルを意味し、Xは碳素含有無機酸の残基または有機酸の残基を意味し、そしてnは2乃至40好ましくは2乃至15の数である)の陰イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載のグラフト重合体。

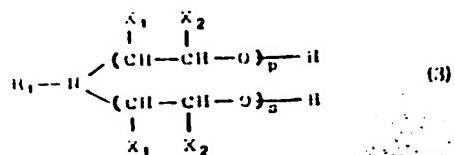
7. その幹鎖内に、式



(式中、Y'はオクチルまたはノニルを意味し、nは2乃至15の数を意味し、そしてX'は硫酸またはオルトリン酸から導かさ

れたものであり、そしてこの付加物は過酸  
化水素、ナトリウム過酸化物またはアンモニウム過酸化物として存在する)の陰イオン性ポリアルキレ  
ンオキシド付加物の残基を含むすることを  
特徴とする特許請求の範囲第8項に記載の  
グラフト重合体。

10 现代汉语词典，第



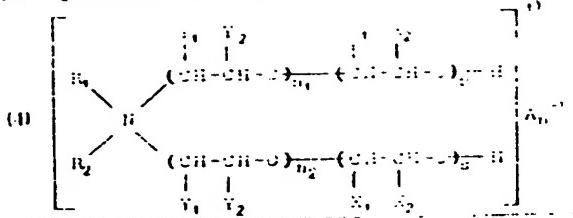
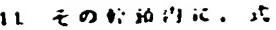
(式中、 $n_1$  は 10 乃至 22 の水素原子を有するアルキルまたはアルケニルを意味し、 $x_1$  と  $x_2$  とはその一方が水素またはメチルそして他方が水素を意味し、そして  $\alpha$  とはロットの合計が 3 乃至 25 である能を意味する) の陽イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項乃至 3 項のいずれかに記載のグラフト重合体。

と、 $\alpha$ とは $\beta + \gamma$ の合計が3乃至25である組成である)の陽イオン性ポリアルキレンオキシド付加物の残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至3項のいずれかに記載のケラフト重合体。

12. その幹線内に、1-2乃至2-2個の炭素原子を有する脂肪族アミンの1モルに2乃至15モルのエチレンオキシドを付加した付加物のモノ酸化エステルの残基を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至5項のいずれかに記載のグラフト重合体。

15. その調査結果に、グラフトされたモノマーとして5乃至5個の炭素原子を有するモノカルボン酸そして好ましくはグラフトされたメタクリル酸またはアクリル酸を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至12項のいずれかに記載のグラフト重合体。

#### 14 その構造内にケラフトされたアクリル根



（式中。

R<sub>1</sub> は 10 乃至 22 個の炭素原子を有する  
アルキルまたはアルケニル。

$R_2$  は 1 乃至 4 個の炭素原子を有するアルキル、2 乃至 4 個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル、カルバモイルメチルまたはベンジル。

$\gamma_1$  と  $\gamma_2$  とは一方が水素そして他方がフエニル、

$x_1$  と  $x_2$  とは一方が水素またはメチルそして他方がフェニル。

$\text{A}_n^{\ominus}$ は無機酸または有機酸特に強酸または  
は有機スルホン酸の陰イオン。

$n_1$  と  $n_2$  とは 0 または 1。そして

を含有することを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載のグラフト重合体。

15. その幹鎖内に 5 乃至 8.0 重量パーセントの陰イオン性、陽イオン性、両性または非イオン性ポリアルキレンオキシド付加物を、そして側鎖内に 9.5 乃至 2.0 重量パーセントのグラフトされたモノマーを含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項乃至 14 項のいずれかに記載のグラフト重合体。

16. その幹錠内に 5 乃至 50 重量パーセントのポリアルキレンオキシド付加物を、そして副錠内に 95 乃至 50 重量パーセントのグラフトされたモノマーを含有することを特徴とする特許請求の範囲第 15 項に記載のグラフト重合体。

17. その容積内に、12乃至22個の炭素原子を有する脂肪族アルコールの1モル、またはアルキル部分に4乃至12個の炭素原子を有するアルキルフェノールの1モルに2乃至40モルのエチレンオキシドを付加

した。又いは 10 乃至 22 個の炭素原子を有する脂肪族アミンの 1 モルに 5 乃至 40 モルのエチレンオキシドを付加した付加物の残基を、そして触媒内に、そのグラフト重合体の重量を基準にして少なくとも 30 重量パーセントのグラフトされたアクリル酸を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項乃至 3 項のいずれかに記載のグラフト重合体。

18. 幹鎖としてオクチルエノールまたはノニルエノールの 1 モルに 2 乃至 3.5 モルのエチレンオキシドを付加した付加物の残基を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 17 項に記載のグラフト重合体。

19. 特許請求の範囲第 1 項乃至 18 項のいずれかに記載のグラフト重合体を含有することを特徴とする水性の溶液またはエマルジョン。

20. 水溶性または水中分散性グラフト重合体の製造法において、

- (1) 1 つの親水基と 2 乃至 200 の -C-O-C- 基とを有する 1 つのポリグリコールエーテル鎖とを含むしている陰イオン性、陽イオン性、両性または非イオン性のポリアルキレンオキシド付加物を、
  - (2) グラフト重合体の重量を基準にして少なくとも 20 重量パーセントの、親水基を含有するエチレン不飽和性で重合可能なモノマーと一緒にし、そして触媒の存在で重合させることを特徴とする方法。
21. 触媒として遊離基形成有機または無機の開始剤、好ましくは過酸化ジベンゾイルを使用することを特徴とする特許請求の範囲第 20 項に記載の方法。